

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-236970

(P2001-236970A)

(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

E 5 H 0 2 6

K 5 H 0 2 7

P

8/04

8/04

T

X

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-47275(P2000-47275)

(22) 出願日 平成12年2月24日 (2000.2.24)

(71) 出願人 592111997

奥山 雅則

大阪府豊中市上野坂1丁目16番13号

(72) 発明者 奥山 雅則

大阪府豊中市上野坂1丁目16番13号

(72) 発明者 有田 滋

京都府宇治市南陵町2-1-204

(72) 発明者 藤田 孝之

兵庫県神戸市垂水区星が丘1-2-37

(72) 発明者 前中 一介

兵庫県姫路市御立東2-23-1

(74) 代理人 100075557

弁理士 西教 圭一郎 (外2名)

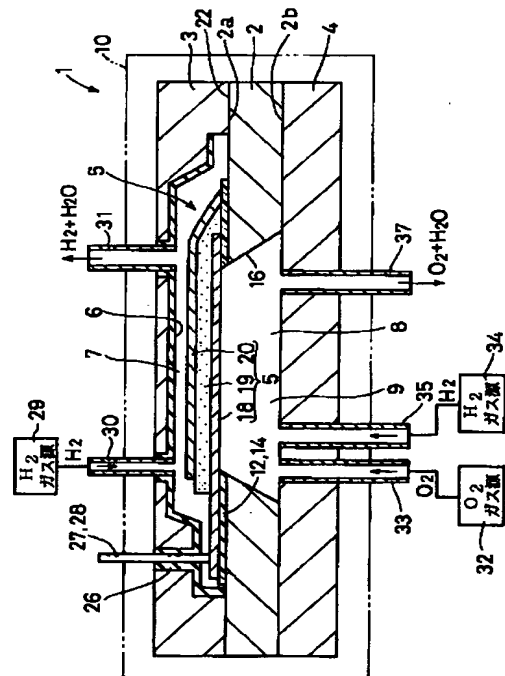
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超小形燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池を超小形化すること。

【解決手段】 Si基板2の一方表面にボロンを拡散し、他方表面からSi基板2をエッチングし、不純物拡散層12を露出させる。不純物拡散層12の上に、第1電極18、固体電解質19および第2電極20から成る電解質部材5を積層して形成する。その不純物拡散層12をエッチングによって除去する。Siから成る第1カバー部材3と、Siから成る第2カバー部材4とを、Si基板2の両側で直接接合する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透孔8を有するSi基板2と、
Si基板の厚み方向の一方表面に、透孔を閉塞して固定され、ガスを透過する一対の電極によって電解質がサンドイッチされて構成される電解質部材5と、
Siから成り、電解質部材を収納して第1空間を形成する凹所を有し、Siの前記一方表面に直接接合される第1カバー部材3と、

Siから成り、透孔を覆って第2空間を形成し、Si基板の厚み方向の他方表面に直接接合される第2カバー部材4とを含むことを特徴とする超小形燃料電池。

【請求項2】 電解質は、固体電解質または固体高分子を含むことを特徴とする請求項1記載の超小形燃料電池。

【請求項3】 電解質部材は、複数の凹凸を有することを特徴とする請求項1または2記載の超小形燃料電池。

【請求項4】 第1または第2空間のいずれか少なくとも一方には、活物質であるガス燃料と反応して発熱する補助ガスを供給して運転温度を得ることを特徴とする請求項1～3のうちの1つに記載の超小形燃料電池。

【請求項5】 Si基板の厚み方向の一方表面に不純物拡散層を形成し、他方表面には、不純物拡散層を形成せず、

前記他方表面から不純物拡散層が露出するようにSi基板をエッチングし、

不純物拡散層のSi基板とは反対側の表面に、ガスを透過する第1電極、電解質およびガスを透過する第2電極をこの順序で積層して電解質部材を形成し、

不純物拡散層をエッチングし、

前記露出した不純物拡散層を、エッチングし、

Siから成り、電解質部材を収納して覆う凹所を有する第1カバー部材を、前記一方表面に直接接合し、

Siから成り、Si基板の電解質部材が臨む透孔を覆う第2カバー部材をSi基板の他方表面に直接接合することを特徴とする超小形燃料電池の製造方法。

【請求項6】 Si基板の前記一方表面に、複数の凹凸を形成し、その後、

不純物拡散層を形成することを特徴とする請求項5記載の超小形燃料電池の製造方法。

【請求項7】 Si基板の厚み方向の一方表面にSiO₂層を形成し、他方表面には、SiO₂層を形成せず、前記他方表面からSiO₂層が露出するようにSi基板をエッチングし、

SiO₂層のSi基板とは反対側の表面に、ガスを透過する第1電極、電解質およびガスを透過する第2電極をこの順序で積層して電解質部材を形成し、

SiO₂層をエッチングし、

前記露出したSiO₂層を、エッチングし、

Siから成り、電解質部材を収納して覆う凹所を有する第1カバー部材を、前記一方表面に直接接合し、

Siから成り、Si基板の電解質部材が臨む透孔を覆う第2カバー部材をSi基板の他方表面に直接接合することを特徴とする超小形燃料電池の製造方法。

【請求項8】 Si基板の前記一方表面に、複数の凹凸を形成し、その後、

SiO₂層を形成することを特徴とする請求項7記載の超小形燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超小形燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、化学反応、すなわち燃焼反応の自由エネルギーを直接に電池エネルギーに変換するので、変換効率が原理的には高いという利点があるけれども、運転温度は比較的高く、たとえば600～1000℃であり、そのため全体の構成が大形化するという問題がある。したがって、燃料電池を、たとえば携帯電話器などの電源として用いることが困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、運転温度を低くすることができるようし、超小形化を図ることができるようにした超小形燃料電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、透孔8を有するSi基板2と、Si基板の厚み方向の一方表面に、透孔を閉塞して固定され、ガスを透過する一対の電極によって電解質がサンドイッチされて構成される電解質部材5と、Siから成り、電解質部材を収納して第1空間を形成する凹所を有し、Siの前記一方表面に直接接合される第1カバー部材3と、Siから成り、透孔を覆って第2空間を形成し、Si基板の厚み方向の他方表面に直接接合される第2カバー部材4とを含むことを特徴とする超小形燃料電池である。

【0005】本発明に従えば、透孔8を形成したSi基板の一方表面に電解質部材を固定し、この一方表面に、第1カバー部材をたとえば1000℃で直接接合(Silicon Fusion Bonding)し、またSi基板の他方表面の第2カバー部材を直接接合する。この構造体をケーシング10に入れて超小形燃料電池となる。このような超小形燃料電池の全体の外形は、たとえば縦3cm×横3cm×厚み1cmであってもよい。

【0006】電解質を薄く形成することによって、活物質であるガス燃料たとえばO₂ガスの負イオンのイオン伝導が向上され、できるだけ低い温度、たとえば400～500℃で、できるだけ大きい電気エネルギーを取出すことができるようになる。電解質の厚みは、たとえば1μmであってもよい。Si基板と第1カバー部材と第2カバー部材とは、いずれもSiから成り、直接接合さ

れ、すなわち大きな力で相互の近接方向に押圧されて共有結合固着される。電解質として固体高分子を用いる場合は、接着用材料を挿入して低温で固着してもよい。したがって、製造が容易であるとともに、運転温度でガス燃料の漏洩などが生じるおそれはない。

【0007】Si基板と、第1カバー部材と、第2カバー部材とは、半導体エッチング技術を用いて製造することができ、したがって製造が容易であるとともに、超小形化が可能である。電解質部材を構成する一対の電極と電解質もまた、半導体の技術分野において実施されているスパッタリングなどの薄膜形成技術を用いて製造することができ、したがって製造が容易であり、また超小形化が可能であるという優れた効果が達成される。

【0008】また本発明は、電解質は、固体電解質または固体高分子を含むことを特徴とする。

【0009】本発明に従えば、固体電解質は、たとえば $Y_2O_3-ZrO_2$ （イットリア安定化ジルコニア、略称YSZ）であってもよく、固体高分子は、イオン交換膜を含む構成であってもよい。

【0010】また本発明は、電解質部材は、複数の凹凸を有することを特徴とする。本発明に従えば、図6および図7に関連して後述されるように、電解質部材の表面に複数の凹凸を形成し、表面積を増大し、これによって小形であっても出力を大きくすることができる。

【0011】また本発明は、第1または第2空間のいずれか少なくとも一方には、活物質であるガス燃料と反応して発熱する補助ガスを供給して運転温度を得ることを特徴とする。

【0012】本発明に従えば、電解質を運転温度に保つために、第1または第2空間のいずれか少なくとも一方、または両者には活物質であるガス燃料とともに、そのほか、補助ガスを供給して運転温度を得ることができる。この補助ガスは、ガス燃料が O_2 ガスであるとき、 H_2 ガスであってもよく、こうしてガス燃料と補助ガスとの反応による運転温度の発熱のために余分に、ガス燃料と補助ガスとを供給すればよい。

【0013】また本発明は、Si基板の厚み方向の一方表面に不純物拡散層を形成し、他方表面には、不純物拡散層を形成せず、前記他方表面から不純物拡散層が露出するようにSi基板をエッチングし、不純物拡散層のSi基板とは反対側の表面に、ガスを透過する第1電極、電解質およびガスを透過する第2電極をこの順序で積層して電解質部材を形成し、不純物拡散層をエッチングし、前記露出した不純物拡散層を、エッチングし、Siから成り、電解質部材を収納して覆う凹所を有する第1カバー部材を、前記一方表面に直接接合し、Siから成り、Si基板の電解質部材が臨む透孔を覆う第2カバー部材をSi基板の他方表面に直接接合することを特徴とする超小形燃料電池の製造方法である。

【0014】また本発明は、Si基板の厚み方向の一方

表面に SiO_2 層を形成し、他方表面には、 SiO_2 層を形成せず、前記他方表面から SiO_2 層が露出するようにSi基板をエッチングし、 SiO_2 層のSi基板とは反対側の表面に、ガスを透過する第1電極、電解質およびガスを透過する第2電極をこの順序で積層して電解質部材を形成し、 SiO_2 層をエッチングし、前記露出した SiO_2 層を、エッチングし、Siから成り、電解質部材を収納して覆う凹所を有する第1カバー部材を、前記一方表面に直接接合し、Siから成り、Si基板の電解質部材が臨む透孔を覆う第2カバー部材をSi基板の他方表面に直接接合することを特徴とする超小形燃料電池の製造方法である。

【0015】本発明に従えば、Si基板に形成した不純物拡散層の上に、電解質部材を積層して形成し、その後、不純物拡散層を除去して、電解質部材の第1および第2電極をガス燃料に直接に接触させて、反応させる。不純物拡散層の上にさらに SiO_2 層を形成し、その SiO_2 層の上に、電解質部材を形成してもよく、このような構成もまた、本発明の精神に含まれる。Si基板の前記一方表面にのみ不純物拡散層が形成され、このような構成は、Si基板の一方表面だけでなく他方表面にも同時に不純物拡散層が形成され、その後、他方表面の不純物拡散層が除去されて、他方表面に不純物拡散層を形成しない構成としてもよく、このような構成もまた、本発明の精神に含まれる。不純物拡散層に代えて SiO_2 層であってもよい。

【0016】また本発明は、Si基板の前記一方表面に、複数の凹凸を形成し、その後、不純物拡散層を形成することを特徴とする。

【0017】また本発明は、Si基板の前記一方表面に、複数の凹凸を形成し、その後、 SiO_2 層を形成することを特徴とする。

【0018】本発明に従えば、図6および図7のようにSi基板の一方表面に、エッチングなどの手法によって複数の凹凸を形成し、その後、不純物拡散層または SiO_2 層を形成し、これによって電解質部材の表面積を増大し、出力を増大することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の実施の一形態の超小形燃料電池1の全体の構成を簡略化して示す断面図である。この超小形燃料電池1は基本的に、Si基板2と、このSi基板2の厚み方向（図1の上下方向）の一方表面2aに直接接合されるSiから成る第1カバー部材3と、他方表面2bに直接接合されるSiから成る第2カバー部材4と、さらにSi基板2の前記一方表面2aに固定される電解質部材5を含む。

【0020】図2は、図1に示される超小形燃料電池1の第1カバー部材3を除去した状態を示す平面図である。図1も併せて参照して、第1カバー部材3は凹所6を有し、これによって電解質部材5を収納して第1空間

7を形成する。第2カバー部材4は、Si基板2に形成された透孔8を覆って第2空間9を形成する。

【0021】超小形燃料電池1は、Si基板2と第1カバー部材3と第2カバー部材4とを覆うケーシング10を有してもよい。ケーシング10内を真空にすることによって、小形で断熱効果を高め、電解質部材5を運転温度に維持することが容易になる。

【0022】図3は、図1および図2に示す超小形燃料電池1におけるSi基板2上に電解質部材5を形成する製造方法を説明するための断面図である。材料となるSi基板11は(100)面を有する。このSi基板11の表面に、不純物であるボロンBを拡散して、後述の電解質部材5の成膜のための支持をする不純物拡散層12を形成する。Bの濃度は、たとえば $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、たとえばその厚みは5000Åであってもよい。

【0023】次に図3(2)に示されるように、Si基板11の一方表面の不純物拡散層12を残し、他方表面13の不純物拡散層12をエッチングによって除去する。

【0024】図3(3)に示されるように、Si基板11の全体に、SiO₂層14を形成する。図3(4)に示されるように、フォトリソ層15を用いて、表面13に臨むSiO₂層14を透孔8に対応して部分的にエッチングの手法によって除去する。

【0025】図3(5)に示されるように、Si基板11の異方性エッチングを行い、透孔8となる(111)面16を形成する。異方性エッチング液は、たとえば90℃のKOH、EPW(エチレンジアミンピロカテコールと水との混合液)またはヒドラジンなどであってもよい。

【0026】次に図3(6)に示されるように、Si基板11の透孔8を覆うようにして一方表面(図3(6)の上面)上に電解質部材5を形成する。電解質部材5は、第1電極18と、電解質19と、第2電極20とがこの順序で積層して形成される。第1および第2電極18、20は、たとえばPtであってもよく、あるいはまたLaMnO₃、LaCoO₃、PrMnO₃などであってもよい。これらの第1および第2電極18、20は、2000Å〜0.5μmである。

【0027】電解質19は、たとえば固体電解質であって、イットリア安定化ジルコニアなどであってもよい。これらの第1および第2電極18、20ならびに電解質19は、たとえばスパッタリングなどの手法によって形成することができる。第1および第2電極18、20は、活物質であるガス燃料を透過するように、たとえば厚み約1μmであってもよい。

【0028】その後、図3(7)に示されるように、透孔8に臨む不純物拡散層12およびSiO₂層14を除去し、透孔8に電解質部材5の第1電極18が臨むよう

に、選択的なドライエッチングを行う。第1電極18には、接続部23が形成され、第2電極20には接続部24が形成される。これらの接続部23、24は、SiO₂層14上に形成される。

【0029】図3の実施の形態において、図3(3)〜図3(7)のSiO₂層14は形成されなくてもよく、不純物拡散層12上に直接に電解質部材5が形成されるようにしてもよい。

【0030】図4は、本件超小形燃料電池1のために完成されたSi基板2とその一方表面2aに形成された電解質部材5とを拡大して示す断面図である。前述の図3(7)に示されるSi基板11における露出した厚み方向両面のSiO₂層14および不純物拡散層12を除去し、一方表面2aで第1カバー部材3との直接接合のために参照符22で示されるようにSiを露出し、また他方表面2bでは第2カバー部材4との直接接合のためにSiを露出する。

【0031】図1を再び参照して、第1カバー部材3には、SiO₂層26によって絶縁された接続端子27、28が露出して設けられる。接続端子27、28は、接続部23、24に電気的に接続される。第1空間7には、H₂ガスを供給するガス源29が設けられる。ガス源29からのH₂は第1カバー部材3に固定された管路30から予め定め一定流量で、第1空間7に供給される。第1カバー部材3にはまた、第1空間7に連通するもう1つの管路31が固定される。管路31からは、余分のH₂と水蒸気H₂Oとが排出される。第2空間9には、O₂ガスを供給するO₂ガス源32から、第2カバー部材4に固定された管路33を経てO₂ガスが供給される。この第2空間9にはまた、補助ガスとしてのH₂ガスを供給するガス源34から、第2カバー部材4に固定された管路35を経てH₂ガスが供給される。第2空間9では、O₂ガス源32から供給されるO₂ガスが、電解質部材5と接触して、ガス燃料の燃焼反応による電気エネルギーへの変換作用が達成される。さらに第2空間9では、電解質部材5の運転温度を得るために余分のO₂ガスとH₂ガスとが、各ガス源32、34から供給される。第2カバー部材4に接続された管路37からは、第2空間9からのO₂ガスおよび水蒸気H₂Oが排出される。こうして接続端子27、28からは、電力が取出される。H₂ガス源29、34は、H₂ガスを圧縮充填した単一の圧力容器によって共通に実現することができる。O₂ガス源32は、O₂ガスを圧縮充填した圧力容器によって実現されてもよいけれども、操作者がたとえば手で操作して空気を圧送する手動式の小形のポンプなどによって実現されてもよい。H₂ガス源は、水素吸蔵合金を含んでもよい。

【0032】図5は、本発明の実施の他の形態のSi基板42を製造するための手順を示す製造工程の断面図である。図5(1)のSi基板42は、(100)面を有

し、そのSi基板42には、SiO₂層43が形成される。

【0033】図5(2)に示されるように、Si基板42の透孔8が形成されるべき表面には、フォトレジスト層44が形成される。そこで図5(3)に示されるように、透孔8が、異方性エッチング液を用いて形成される。この透孔8には、Siの(111)面16が臨む。

【0034】次に図5(4)に示されるように、Si基板42の一方表面に、電解質部材5を、前述の実施の形態と同様にして形成する。その後、透孔8に臨むSiO₂層43aを、ドライエッチングなどの手法によって除去する。

【0035】図5の製造方法によって得られたSi基板42と電解質部材5との組み合わせは、前述の図1に示されるSi基板2と電解質部材5との組み合わせに代えて用いることができる。そのほかの製造工程と構成は前述の実施の形態と同様である。

【0036】図6は、本発明の実施の他の形態の前述のSi基板2に代えて用いられるSi基板46の製造方法の一部を示す断面図である。超小形燃料電池1において用いられるSi基板2に代えて、図6のSi基板46が用いられる。このSi基板46は先ず、図6(1)に示されるように、(100)面を有するSiから成る。図6(2)に示されるように、Si基板46上にフォトレジスト層47が間隔48をあけて形成される。次に図6(3)に示されるように、Deep RIE(Reactive Ion Etching)の手法によって複数の凹凸49を、フォトレジスト47の間隔48に対応して形成する。次にSi基板46の表面に、不純物Bを拡散して不純物拡散層51を形成し、さらにその上にSiO₂層52を形成する。その後、Si基板46の透孔8を形成するために異方性エッチングを行い、(111)面53を形成する。その後、このSiO₂層52上に、図3(6)に関連して前述したように、電解質部材5のための第1電極18、電解質19および第2電極20を、スパッタリングの手法などによって形成する。この電解質部材5を形成した後、ドライエッチングなどの手法によって、透孔8に臨む不純物拡散層51およびSiO₂層52を除去する。図7は、図6の製造方法によって製造されたSi基板46の一部の拡大断面図である。Si基板46には、複数の凹凸を有する電解質部材5が形成される。

【0037】本発明の実施のさらに他の形態では、図6および図7の不純物拡散層51上のSiO₂層52は省略されてもよく、または図6および図7によって得られるSi基板46における不純物拡散層51が省略され、SiO₂層52のみが、前述の図6の手法と同様にして、形成されてもよい。

【0038】図6および図7などの実施の形態におけるそのほかの構成は、前述の実施の形態と同様である。

【0039】Si基板、第1および第2カバー部材など

は、上述の実施の形態ではSiが用いられたけれども、本発明の実施の他の形態では、金属、セラミックス、合成樹脂材料などが用いられてもよい。本発明は、携帯電話器などの携帯形情報端末装置、人体の異常状態または健康状態を検出する人体に装着して用いる携帯形装置などの電源として、使用することができる。

【0040】

【発明の効果】請求項1の本発明によれば、Si基板と、Siから成る第1カバー部材と、Siから成る第2カバー部材とを用い、たとえばエッチングの手法によって超小形の燃料電池を容易に実現することができる。電解質部材の電解質を薄く形成することによって、運転温度を低くすることができる。これによって全体の構成を小形化することができる。

【0041】また本発明によれば、Si基板と、第1カバー部材と、第2カバー部材とは、直接接合されるので、製造が容易であるとともに、ガスの漏洩をなくすることができる。

【0042】請求項2の本発明によれば、電解質は、イットリア安定化ジルコニアなどの固定電解質であってもよく、またはイオン交換膜などの固体高分子から成ってもよい。

【0043】請求項3の本発明によれば、前述の図6および図7に示されるように、電解質部材の表面に凹凸を形成して表面積を大きくし、大きな電気エネルギーを出力することができるようになる。

【0044】請求項4の本発明によれば、電解質の運転温度を得るために、活物質であるガス燃料に補助ガスを供給し、これによって加熱のための構成を簡素化することができ、小形化がさらに一層促進される。

【0045】請求項5、7の本発明によれば、Si基板の一方表面に不純物拡散層またはSiO₂層を形成し、その上に電解質部材を形成するようにし、この電解質部材を形成した後、不純物拡散層およびSiO₂層を除去するようにしたので、Si基板に、電解質部材を容易に形成して、本件超小形燃料電池を製造することができるようになる。

【0046】請求項6、8の本発明によれば、不純物拡散層およびSiO₂層を形成するに先立ち、複数の凹凸を形成し、したがって電解質部材の表面積を増大することが容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態の超小形燃料電池1の全体の構成を簡略化して示す断面図である。

【図2】図1に示される超小形燃料電池1の第1カバー部材3を除去した状態を示す平面図である。

【図3】図1および図2に示す超小形燃料電池1におけるSi基板2上に電解質部材5を形成する製造方法を説明するための断面図である。

【図4】本件超小形燃料電池1のために完成されたSi

基板2とその一方表面2aに形成された電解質部材5とを拡大して示す断面図である。

【図5】本発明の実施の他の形態のSi基板42を製造するための手順を示す製造工程の断面図である。

【図6】本発明の実施の他の形態の前述のSi基板2に代えて用いられるSi基板46の製造方法の一部を示す断面図である。

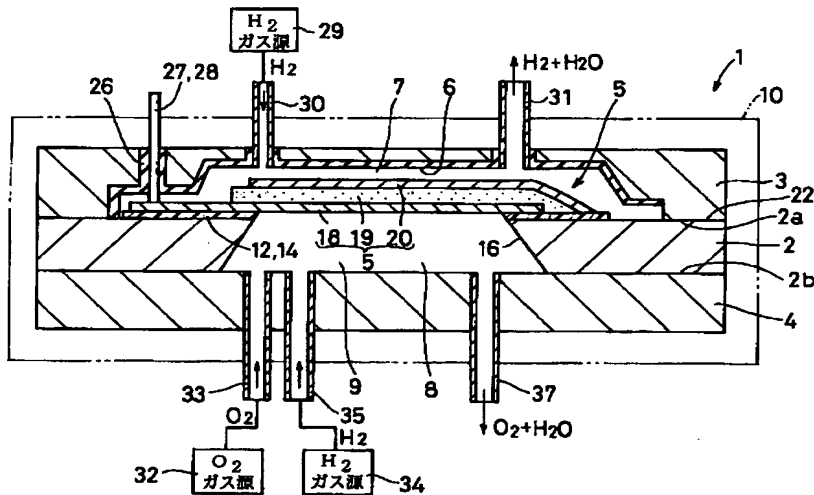
【図7】図6の製造方法によって製造されたSi基板46の一部の拡大断面図である。

【符号の説明】

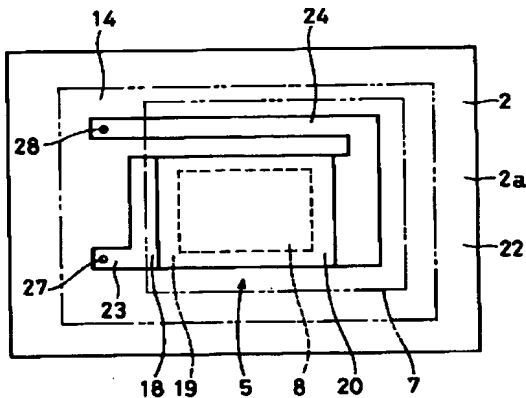
- 1 超小形燃料電池
- 2 Si基板

- 3 第1カバー部材
- 4 第2カバー部材
- 5 電解質部材
- 7 第1空間
- 8 凹所
- 9 第2空間
- 12, 51 不純物拡散層
- 14, 43, 52 SiO_2 層
- 18 第1電極
- 19 固体電解質
- 20 第2電極
- 49 凹凸

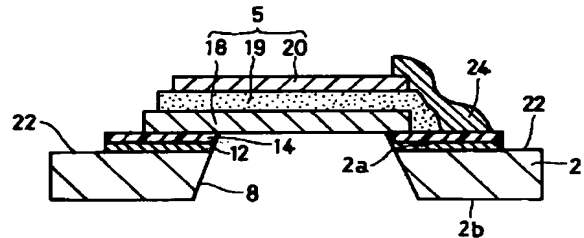
【図1】



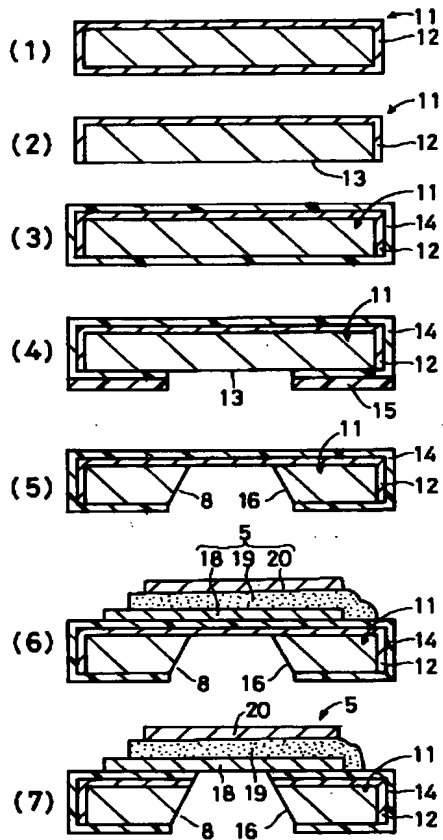
【図2】



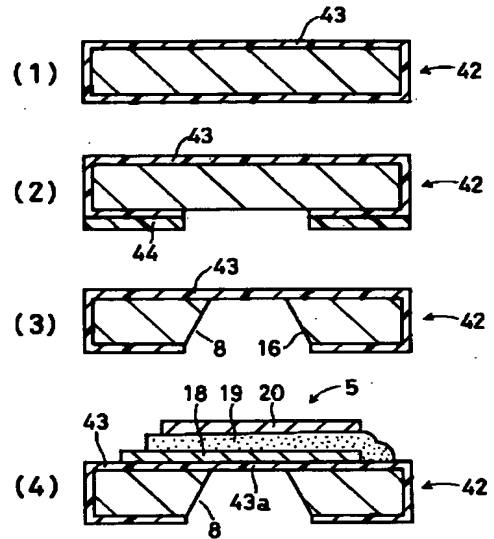
【図4】



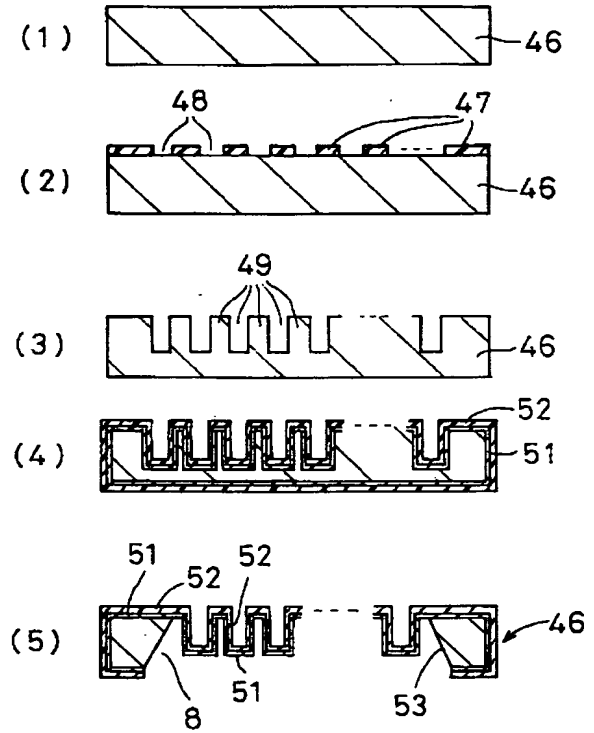
【图3】



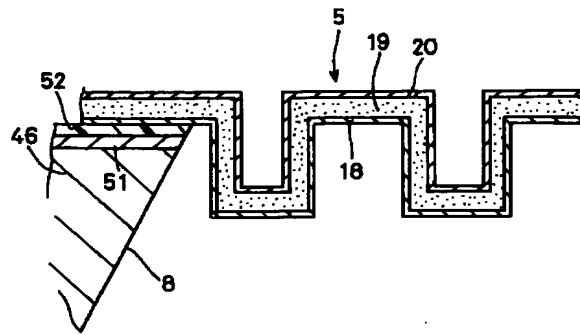
【图5】



【图6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

H O 1 M 8/10
8/12

H O 1 M 8/10
8/12

F ターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB04 BB10 EE01
EE12
5H027 AA06 BA14 CC02 CC04